

## ⑫特許公報(B2)

昭55-31135

⑤Int.Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 85/26

識別記号

庁内整理番号  
7118-4H

②④公告 昭和55年(1980) 8月15日

発明の数 1

(全4頁)

1

## ⑭芳香族アミンの安定化方法

①特 願 昭46-97178

②出 願 昭46(1971)12月3日

公 開 昭48-61435

③昭48(1973)8月28日

⑦発 明 者 山内莊吉

市原市有秋台西二丁目5番地

⑧発 明 者 連井寛

市原市有秋台東三丁目5番地

⑨発 明 者 村重憲生

市原市有秋台西二丁目4番地

⑪出 願 人 三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2番  
5号

⑫代 理 人 弁理士 山口和

## ⑮特許請求の範囲

1 芳香族アミンにホスフィン、亜リン酸エステルおよびリン酸エステルからなる群より選ばれた有機リン化合物を添加することを特徴とする芳香族アミンの安定化方法。

## 発明の詳細な説明

本発明は芳香族アミンにリンの化合物を添加することにより芳香族アミンの空気、光および熱に対する着色の安定性を改善する方法に係るものである。

一般に芳香族アミンは製造直後実質的に無色であるが、貯蔵中空気等と接触すると急速に着色してくる。そしてこの着色の度合は熱、光または酸素等に曝らされることにより促進される。例えばアニリン、トルイジン、キシリジンのようなモノアミンベンゼン類は1日以内に顕著な着色を示し著しく商品価値を低下させるのみならず誘導品の品質を悪化させるのが現状である。ウレタン等の合成樹脂製造中間体、医薬品または染料等の原料として芳香族アミンが使用される際に、原料アミ

2

ン類が光または熱で着色すると最終商品に重大な影響を与えるため、芳香族アミンを光、熱、酸素などに対して着色せず安定化させることは工業的に重要な課題である。

5 芳香族アミンの安定化法に関して従来多数提案されている。例えば米国特許2411307号には2,4-ジメチル-6-シヤリーブチルフェノールを添加する方法が、米国特許2510849号には五硫化磷と2,6-シヤリーブチル-4-メチルフェノールとの反応生成物を500~5000ppm添加する方法が、米国特許3222310号にはソジウムボロハイドライドおよびカリウムボロハイドライドを10~150ppm添加する方法が記載されている。しかるに15 本発明者が上記公知の方法をアニリンについて追試した結果、2,4-ジメチル-6-ターシヤリーブチルフェノールを添加したアニリンは長時間高温に保つことにより黄褐色を帯びることを、五硫化磷と2,6-ジターシヤリーブチル-4-メチルフェノールとの反応生成物を添加したアニリンは長時間光に曝らすことにより赤色を帯びることを、またソジウムボロハイドライドはアニリンに対する溶解度が極めて小さいため、光または熱に実質的效果を示すまでには至らないことを認め25 た。本発明者等は、このような従来方法のもつ欠点を解決し酸素、光および熱のいずれに対しても芳香族アミンを長時間安定化させる方法を検討した結果、本発明に到達した。

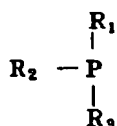
本発明は芳香族アミンにホスフィン、亜リン酸エステルおよびリン酸エステルからなる群より選ばれた有機リン化合物を添加することを特徴とする芳香族アミンの安定化方法に関する。

本発明における芳香族アミンとしてはアニリン、トルイジン、キシリジン、アミノフェノール、ベンチジン、クロルアニリン、ナフチルアミンの如き第一級芳香族アミン、N-モノメチルアニリン、N-モノエチルアニリン、ジフェニルアミンの如

3

き第二級芳香族アミンなどあげることが特にできる。これらの芳香族アミンは個々の基本的物性に基因して空気、熱および光で促進される品質悪化の度合や速度は異なるが、本発明の安定剤の添加により従来公知の安定剤に比べはるかにすぐれた着色の安定性向上の効果を奏する。

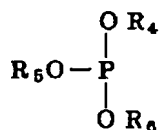
本発明において添加される有機リン化合物はホスフィン、亜リン酸エステルおよびリン酸エステルからなる群より選ばれた有機リン化合物である。ホスフィンとしては一般式



但し、式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  は水素、アルキル基、シクロアルキル基又はアリル基であるが、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  のうち少なくとも一つがアルキル基、シクロアルキル基又はアリル基である。

で表わされるものであり、具体的にはジイソプロピルホスフィン、ジイソアミルホスフィン、ジフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、ジシチルフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン等をあげることができる。

亜リン酸エステルは一価または多価アルコールの亜リン酸エステル、一価または多価フェノールの亜リン酸エステルをいい、一般式

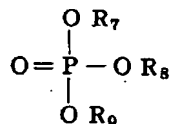


式中、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  は水素、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基またはアリル基であるが、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  のうち少なくとも一つがアリル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基またはアリル基である。また  $R_5$ 、 $R_6$  が直接炭素原子で連結され環状を形成してもよく、更に  $R_5$ 、 $R_6$  が酸素原子を経て他のリン原子と結合しジホスファイトを形成してもよい。で表わされるものであり、具体的には亜リン酸ジメチルエステル、亜リン酸トリメチルエステル、亜リン酸トリブチルエステル、亜リン酸トリデシルエステル、亜リン酸ジイソプロピルエステル、

4

亜リン酸トリス(2-エチルヘキシル)エステル、亜リン酸トリス(2-ヒドロキシエチル)エステル、亜リン酸トリス(ブトキシエチル)エステル、亜リン酸トリフェニルエステル、亜リン酸トリクレジルエステル、亜リン酸トリス(ノニルフェニル)エステル、亜リン酸ジフェニル(トリデシル)エステル、ジステアリルペンタエリスリチルジホスファイト、テトラフェニルテトラトリデシルペンタエリスリチルテトラホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイト等をあげることができる。

リン酸エステルは一価または多価アルコールのリン酸エステル、または一価または多価フェノールのリン酸エステルをいい、一般式



但し、式中  $R_7$ 、 $R_8$  または  $R_9$  は水素、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、またはアリル基であるが、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  のうち少なくとも一つがアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、またはアリル基である。また  $R_8$ 、 $R_9$  が直接炭素原子で連結され環状を形成していてもよく、更に  $R_8$ 、 $R_9$  が酸素原子を経て他のリン原子と結合しジホスファイトを形成していてもよい。で表わされるものであり、具体的にはリン酸ジメチルエステル、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリブチルエステル、リン酸ジイソプロピルエステル、リン酸ジヘプチルエステル、リン酸トリフェニルエステル、リン酸トリクレジルエステル、テトラトリデシルペンタエリスリチル・テトラホスファイトなどあげることができる。

これら本発明方法において添加される有機リン化合物は芳香族アミンに対する溶解性は優れ、かつ、着色に対する安定性も顕著に向上し、好適である。

本発明において使用される芳香族アミンの添加量は芳香族アミンの種類、安定剤の種類、芳香族アミンの使用される分野により変化するものであるが、通常芳香族アミンに対して重量比で1ppmないし1%、好ましくは5ppmないし500ppmの範囲である。

5

本発明の有機リン化合物は種々の芳香族アミンの空気、光、熱に対する着色の安定性を改善せしめる効果を奏するが、特に熱に対する着色の安定性を向上せしめる効果を有する。

本発明の有機リン化合物はそのもの単独で使用することができるが、有機リン化合物に他の公知の安定剤を併用し使用することもできる。

以下実施例により本発明を更に説明する。

実施例において芳香族アミンの色相は光安定性に関してはハーゼン数で表し、ASTM(American Society for Testing and Materials) D1209-62の標準溶液の色と比較して求めた値であり、熱安定性に関してはガードナーで表し、ASTM D-1544-63Tの方法により求めた値である。

#### 実施例 1.

アニリン(色相、ハーゼン数30)に亜リン酸トリフェニルエステルを第1表の如く使用量を変えて添加し、光安定性、熱安定性を試験した。その結果を第1表に示した。光安定性は試料を28φ×140のバイレックス硝子製容器に入れ、高圧水銀ランプ(450W)で5分間照射したのち、色相(ハーゼン数)を測定した。

6

※ また熱安定性は冷却器を備えた100mlソックスレーフラスコに試料50mlを入れ185℃のオイルバス中で100分間加熱したのち色相(ガードナー)を測定したものである。

第1表

亜リン酸トリフェニル添加量 ppm	光安定性 (ハーゼン)	熱安定性 (ガードナー)
0	440	14
1	300	11
5	250	7
10	200	5
100	200	4
200	250	4

#### 実施例 2. ~8.、比較例 1. ~2.

実施例1の方法において亜リン酸トリフェニルエステルの代りに第2表に掲げた種々の有機リン化合物を10ppm添加し、実施例1と同様に光安定性および熱安定性を測定した。その結果を第2表に示した。比較のため公知の安定剤を使用し同様の実験をおこない同表に併記した。

第2表

	有機リン化合物種類	光安定性 (ハーゼン数)	熱安定性 (ガードナー)
実施例 2.	トリフェニルホスフィン	250	7
3.	ジステアarylペンタエリスリチルジホスファイト	200	5
4.	テトラフェニルテトラトリデシルペンタエリスリチルテトラホスファイト	200	6
5.	テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイト	250	6
6.	亜リン酸トリス(2-エチルヘキシル)エステル	250	7
7.	リン酸トリブチルエステル	250	7
8.	リン酸トリクレジルエステル	250	7
比較例 1.	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	300	12
2.	4-メチルフェノールと五硫化リンとの反応生成物	300	13

実施例 9. ~10.

※ 光安定性および熱安定性を測定しその結果を第3

第3表記載の芳香族アミンに同表記載の有機リン化合物の添加なしに同化合物100 ppm 添加し、実施例1と同様に※ 様の実験をおこない同表に併記した。

第 3 表

実施例	芳香族アミン の種類	有機リン化合物 の種類	光安定性	熱安定性
9.	ジフェニルアミン	テトラフェニルテトラ トリデシルペンタエリ スリチルテトラホスフ アイト	300	10
		リン酸トリフェニルエ ステル	300	10
		無 添 加	800	15
10.	P-ートルイジン	テトラフェニルテトラ トリデシルペンタエリ スリチルテトラホスフ アイト	200	9
		リン酸トリフェニルエ ステル	200	9
		無 添 加	600	15